

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-238408

(43)Date of publication of application : 05.09.2000

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

(21)Application number : 11-043088

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 22.02.1999

(72)Inventor : AONO TOSHIAKI

(54) INK JET IMAGE RECEIVING MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet image receiving material having high ink absorbency and excellent pigment dyeability.

SOLUTION: The image receiving material comprises an image receiving layer on a support. The layer has a porous structure containing fine particles having positive charge on a surface, and fine particles having a negative charge on a surface. An embodiment in which 100 pts.wt. of the particles having the positive charge and 0.1 to 20 pts.wt. of the particles having negative charge are contained or another embodiment in which mean particle size of the particles having the positive and negative charges is 0.3 μm or below are preferable.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3967841

[Date of registration] 08.06.2007

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-238408

(P2000-238408A)

(43) 公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51) Int. Cl.⁷

B 4 1 M 5/00

識別記号

F I

B 4 1 M 5/00

サーチワード(参考)

B 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-43088

(22) 出願日 平成11年2月22日(1999.2.22)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 青野 俊明

静岡県富士宮市大甲里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

Pターム(参考) 2H08G BA15 BA31 BA33 BA45

(54) 【発明の名称】 インクジェット用受像材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 インクの吸収性が高く、色素の染色性に優れたインクジェット用受像材料を提供する。

【解決手段】 支持体上に受像層を有してなり、該受像層が、表面にプラス荷電を有する微粒子と、表面にマイナス荷電を有する微粒子とを含有してなる多孔質構造であることを特徴とするインクジェット用受像材料である。表面にプラス荷電を有する微粒子100重量部に対し、表面にマイナス荷電を有する微粒子を0.1~20重量部含有する態様、表面にプラス荷電を有する微粒子及び表面にマイナス荷電を有する微粒子の平均粒径が、0.3μm以下である態様、などが好ましい。

(2)

特開2000-238408

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に受像層を有してなり、該受像層が、表面にプラス荷電を有する微粒子と、表面にマイナス荷電を有する微粒子とを含有してなる多孔質構造であることを特徴とするインクジェット用受像材料。

【請求項2】 表面にプラス荷電を有する微粒子100重量部に対し、表面にマイナス荷電を有する微粒子を0.1～20重量部含有する請求項1に記載のインクジェット用受像材料。

【請求項3】 表面にプラス荷電を有する微粒子及び表面にマイナス荷電を有する微粒子の平均粒径が、0.3 μm 以下である請求項1又は2に記載のインクジェット用受像材料。

【請求項4】 表面にプラス荷電を有する微粒子が、硫酸バリウム及びアルミナの少なくとも一方であり、表面にマイナス荷電を有する微粒子が、コロイダルシリカである請求項1から3のいずれかに記載のインクジェット用受像材料。

【請求項5】 支持体上に、表面にプラス荷電を有する微粒子と、表面にマイナス荷電を有する微粒子と、水性バインダーとを含有する受像層用液を塗布し乾燥して、多孔質構造の受像層を形成することを特徴とするインクジェット用受像材料の製造方法。

【請求項6】 水性バインダーが、ポリビニルアルコールである請求項5に記載のインクジェット用受像材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット用受像材料及びその製造方法に関し、詳しくは、インクの吸収性が高く、色素の染色性に優れたインクジェット用受像材料、及び、該インクジェット用受像材料を簡便に製造し得る方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット用受像材料には、形成される画像の彩度が高いこと、色素が該インクジェット用受像材料に強固に染色可能であること、速乾性でありインク滲み等を生じないこと、などの特性が要求される。従来においては、これらの要求に応えるため、インクジェット用受像材料における受像層に例えばポリマー媒染剤を用いていた。しかし、この場合、形成される画像の彩度は高く、透明性に優れるものの、インクの吸収性・速乾性に劣り、インク滲み等が生じ易いという問題があった。一方、インクジェット用受像材料におけるインク受像層に無機超微粒子を用いることも行なわれていたが、この場合、インクの吸収性・速乾性に優れ、インク滲み等を生じる問題はないものの、形成される画像の彩度が十分でなく、鮮やかな色再現が不可能な上、長期に又は高湿度下で保存すると画像に滲みが生じるという問題があった。

2

【0003】物理的な特性に優れる前記受像層としては、例えば、特開平7-276789号公報において、空隙率の高い三次元網目構造の色材受容層が記載されている。しかし、この場合、インクの吸収性や色素の染色性が十分とは言えず、これらの諸特性に優れたインクジェット用受像材料及び該インクジェット用受像材料を簡便に製造し得る方法が望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、インクの吸収性が高く、色素の染色性に優れるインクジェット用受像材料、及び、該インクジェット用受像材料を簡便に製造し得る方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

<1> 支持体上にインク受像層を有してなり、該インク受像層が、表面にプラス荷電を有する微粒子と、表面にマイナス荷電を有する微粒子とを含有してなる多孔質構造であることを特徴とするインクジェット用受像材料である。

<2> 表面にプラス荷電を有する微粒子100重量部に対し、表面にマイナス荷電を有する微粒子を0.1～20重量部含有する前記<1>に記載のインクジェット用受像材料である。

<3> 表面にプラス荷電を有する微粒子及び表面にマイナス荷電を有する微粒子の平均粒径が、0.3 μm 以下である前記<1>又は<2>に記載のインクジェット用受像材料である。

<4> 表面にプラス荷電を有する微粒子が、硫酸バリウム及びアルミナの少なくとも一方であり、表面にマイナス荷電を有する微粒子が、コロイダルシリカである前記<1>から<3>のいずれかに記載のインクジェット用受像材料である。

<5> 支持体上に、表面にプラス荷電を有する微粒子と、表面にマイナス荷電を有する微粒子と、水性バインダーとを含有する受像層用液を塗布し乾燥して、多孔質構造の受像層を形成することを特徴とするインクジェット用受像材料の製造方法である。

<6> 水性バインダーが、ポリビニルアルコールである前記<5>に記載のインクジェット用受像材料の製造方法である。

【0006】前記<1>に記載のインクジェット用受像材料においては、支持体上に受像層を有してなり、該受像層が、表面にプラス荷電を有する微粒子と、表面にマイナス荷電を有する微粒子とを含有してなるので、該受像層においては、前記表面にプラス荷電を有する微粒子と前記表面にマイナス荷電を有する微粒子とは、電気的な相互作用により、互いの吸引力が大きくなるように、

(3)

特開2000-238408

3

かつ電気的に安定になるように、交互に数珠状に連なった状態で固定される。このため、該受像層は、多孔質構造であり、強度に優れ、空隙率が高く、均一な空孔を有する。

【0007】前記<2>に記載のインクジェット用受像材料においては、表面にプラス荷電を有する微粒子100重量部に対し、表面にマイナス荷電を有する微粒子を0.1~20重量部含有するので、受像層において、前記表面にプラス荷電を有する微粒子と前記表面にマイナス荷電を有する微粒子との電気的な相互作用のバランスが良く、全体としてプラスに荷電している。

【0008】前記<3>に記載のインクジェット用受像材料においては、表面にプラス荷電を有する微粒子及び表面にマイナス荷電を有する微粒子の平均粒径が、0.3μm以下であるので、受像層が、均一な空孔を有する多孔質構造である。

【0009】前記<4>に記載のインクジェット用受像材料においては、表面にプラス荷電を有する微粒子が、硫酸バリウム及びアルミナの少なくとも一方であり、表面にマイナス荷電を有する微粒子の平均粒径が、コロイダルシリカであるので、受像層において、これらの電気的な相互作用のバランスが良く、安定で均一な空孔が多数存在する。

【0010】前記<5>に記載のインクジェット用受像材料の製造方法においては、支持体上に、表面にプラス荷電を有する微粒子と、表面にマイナス荷電を有する微粒子と、水性バインダーとを含有する受像層用液を塗布し乾燥して、多孔質構造の受像層を形成する。前記受像層用液の乾燥の際、水分が除去されると、前記表面にプラス荷電を有する微粒子と前記表面にマイナス荷電を有する微粒子との相互作用が強くなり、これらは電気的に互いの吸引力が大きくなるように、かつ電気的に安定になるように、交互に数珠状に連なった状態で固定された状態で受像層中に存在する。このため、該受像層は、強度に優れ、空隙率が高く、均一な空孔を有する多孔質構造に形成される。

【0011】前記<6>に記載のインクジェット用受像材料の製造方法において、水性バインダーがポリビニルアルコールであるので、受像層形成時において、前記表面にプラス荷電を有する微粒子と前記表面にマイナス荷電を有する微粒子との分散性が良好であり、これらの相互作用がより強くなる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のインクジェット用受像材料は、支持体上に、表面にプラス荷電を有する微粒子と、表面にマイナス荷電を有する微粒子とを含有してなる多孔質構造の受像層を少なくとも有し、更に必要に応じてその他の層を有する。

【0013】（支持体）前記支持体としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択する

4

ことができ、例えば、紙、合成高分子、金属、布類、ガラス類等で形成されたフィルム乃至シートが挙げられる。これらの中でも、紙、合成高分子で形成されたフィルム乃至シートが一般的である。前記紙としては、例えば、パルプ紙、ポリプロピレン等から作られる合成紙、ポリエチレン等の合成樹脂と天然パルプとから作られる複抄紙、ヤンキー紙、バライタ紙、コーティッドペーパー（特にキャストコート紙）等が挙げられる。前記合成高分子としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、セルロース類（例えばトリアセチルセルロース）などが挙げられる。なお、これらの合成高分子には、顔料化チタン等の顔料を含有させてもよい。

【0014】前記フィルム乃至シートは、更にその表面の少なくとも一方が、ポリエチレン等の合成高分子でラミネートされていてもよいし、親水性バインダーとアルミナゾルや酸化スズ等の半導性金属酸化物、その他の帯電防止剤等とで塗布されていてもよい。本発明においては、これらの支持体の外、特開昭62-253159号公報第(29)~(31)頁に記載の支持体を用いることができる。前記支持体の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、通常50~300μm程度であり、100~200μmが好ましい。

【0015】（受像層）前記受像層は、表面にプラス荷電を有する微粒子と、表面にマイナス荷電を有する微粒子とを少なくとも含有し、更に水性バインダー、その他の成分を適宜含有してなる。

【0016】-表面にプラス荷電を有する微粒子-前記表面にプラス荷電を有する微粒子（以下「プラス荷電微粒子」と称することがある）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、無機微粒子を好適に挙げることができる。前記無機微粒子としては、例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、アルミナなどが好適に挙げられる。これらの中でも透明性に優れたものは、透明性に優れたインクジェット用受像材料を得られる点で好ましい。本発明においては、これらの中でも、耐光性に優れ、分散性が良好であり、多孔質構造の受像層を形成し易い等の点で、表面がプラス荷電を有するように処理された硫酸バリウム、アルミナなどが好ましい。前記プラス荷電微粒子は、適宜調製したものであってもよいし、市販品であってもよい。また、これらは一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。前記プラス荷電微粒子は、アニオン性基を有する色素（酸性染料）の着色性に優れるため、該プラス荷電微粒子を前記受像層に用いると、色素の滲みがなく、高湿度下で保存しても滲みが生じず、印字画像の彩度が高く、鮮やかな色再現が可能なインクジェット用受像材料

(4)

特開2000-238408

5

6

が得られる。

【0017】-表面にマイナス荷電を有する微粒子-
前記表面にマイナス荷電を有する微粒子(以下「マイナス荷電微粒子」と称することがある)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、無機微粒子を好適に挙げることができる。前記無機微粒子としては、例えば、コロイダルシリカ、表面がマイナス荷電を有するように処理された硫酸バリウム、などが好適に挙げられる。これらの中でも透明性に優れたものは、透明性に優れたインクジェット用受像材料を得られる点で好ましい。本発明においては、これらの中でも、透明性に優れ、多孔質構造の受像層を形成し易い等の点で、コロイダルシリカが好ましい。前記マイナス荷電微粒子は、適宜調製したものであってもよいし、市販品であってもよい。また、これらは一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0018】前記マイナス荷電微粒子の前記受像層における含有量としては、前記プラス荷電微粒子100重量部に対し、0.1〜20重量部が好ましく、1〜10重量部が特に好ましい。前記含有量が、0.1重量部未満であると、多孔質構造の受像層を形成できないことがあり、20重量部を超えると、凝集してしまい、場合によってはゲル化してしまうことがある。

【0019】前記プラス荷電微粒子及び前記マイナス荷電微粒子の大きさとしては、その一次粒子径が、0.3 μm 以下が好ましく、0.2 μm 以下がより好ましく、0.1 μm 以下が特に好ましい。前記プラス荷電微粒子及び前記マイナス荷電微粒子の一次粒子径が、0.3 μm を超えると、インクジェット用受像材料の表面の光沢性が低下し、更にインクの吸収性・染色性、色素の滲み等の性能が低下することがある。前記一次粒子径は、例えば、電子顕微鏡写真を用いて、あるいは、レーザー光による粒径測定装置を用いて、測定することができる。

【0020】なお、前記プラス荷電微粒子及び前記マイナス荷電微粒子は、一般的には、前記無機微粒子の製造時におけるpH条件を適宜コントロールすることにより得られ、例えば、酸化マグネシウムはpH3〜10であるとプラス荷電微粒子となり、酸化鉛はpH4〜10であるとプラス荷電微粒子となり、酸化ジルコニウムはpH3〜5であるとプラス荷電微粒子となる。

【0021】前記無機微粒子が、前記プラス荷電微粒子であるか、あるいは前記マイナス荷電微粒子であるかは、例えば、ゼータ電位を測定して確認することができる。

【0022】-水性バインダー-

前記水性バインダーとして、例えば、親水性構造単位を有するものが挙げられ、該親水性構造単位としては、ヒドロキシル基を有する樹脂、エーテル結合を有する樹脂、アミド基又はアミド結合を有する樹脂、あるいはその水溶液が低温でゲル化能を有するゼラチン、カラギー

ナンなど、あるいはアミノ基、イミノ基、第3アミン及び第4アンモニウム塩を有するポリアリルアミン(PAA)、ポリエチレンイミン(PEI)、エポキシ化ポリアミド(EPA m)、ポリビニルピリジン、などが挙げられる。

【0023】前記ヒドロキシル基を有する樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール(PVA)、セルロース系樹脂(メチルセルロース(MC)、エチルセルロース(EC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等)、キチン類及びデンプンなどが挙げられる。前記エーテル結合を有する樹脂としては、例えば、ポリエチレンオキサライド(PEO)、ポリプロピレンオキサライド(PP O)、ポリエチレングリコール(PEG)及びポリビニルエーテル(PVE)などが挙げられる。前記アミド基又はアミド結合を有する樹脂としては、例えば、ポリアクリルアミド(PAAM)、ポリN-ビニルアセトアミド(PNVA)、及びポリビニルピロリドン(PVP)などが挙げられる。本発明において、前記水性バインダーは、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。本発明においては、これらの中でも、インクジェット用受像材料の製造時において、前記プラス荷電微粒子、前記マイナス荷電微粒子を分散させた分散液(塗布液)が凝集し難いという点で、セルロース系樹脂、ポリビニルアルコールが好ましく、ホウ酸添加により低温でのセット乾燥が可能である点で、ポリビニルアルコールが特に好ましい。

【0024】-その他の成分-

前記その他の成分としては、特に制限はなく、本発明の効果を害しない範囲内において公知の添加剤を使用することができ、例えば、特開昭62-253159号公報の(25)頁、同62-245253号公報などに記載されたものが挙げられ、更には、前記受像層を形成するための受像層用液の物性を調整したり、受像層の特性を改良するための、カチオン性ポリマー媒染剤が好適に挙げられ、退色防止剤、蛍光増白剤、可塑剤、スベリ剤なども挙げられる。

【0025】前記カチオン性ポリマー媒染剤としては、例えば、特開昭63-103240号公報に記載のカチオン性ポリマー媒染剤が好適に挙げられ、その一例としては、下記一般式(1)で表されるカチオン性ポリマー媒染剤が挙げられる。

一般式(1)

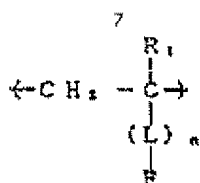
【0026】

【化1】

(5)

特開2000-238408

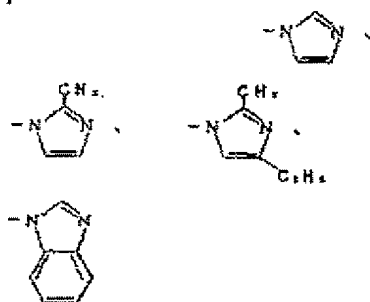
8



【0027】前記一般式(1)において、R1は、水素原子又は炭素数1～6の低級アルキル基を表す。Lは、炭素数1～20の2価の連結基を表す。Eは、炭素原子との二重結合を有する窒素原子を構成成分として含むヘテロ環を表し、これらの中でも下記に示すイミダゾール基が特に好ましい。nは、0又は1を表す。

【0028】

【化2】



【0029】前記イミダゾール基を有するカチオン性ポリマー増粘剤を用いると、色素の染着性、光堅牢性の点で有利である。

【0030】これらのカチオン性ポリマー増粘剤は、前記プラス荷電微粒子及び前記マイケス荷電微粒子を含有する多孔質構造の受像層に使用することができるが、別の層、例えば該多孔質構造の受像層の下層に、使用することも好ましい。

【0031】前記退色防止剤としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属錯体、硬膜剤などが挙げられる。

【0032】前記酸化防止剤としては、例えば、クロマン系化合物、クマリン系化合物、フェノール系化合物（例えばヒンダードフェノール類）、ハイドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインダン系化合物、また、特開昭61-159644号記載の化合物などが挙げられる。

【0033】前記紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系化合物（米国特許第3,533,794号など）、4-チアゾリドン系化合物（米国特許第3,352,681号など）、ベンゾフェノン系化合物（特開昭46-2784号など）、その他特開昭54-48535号、同62-136641号、同61-88256号等に記載の化合物、また、特開昭62-260152号記載の紫外線吸収性ポリマーなどが挙げられ

る。

【0034】前記金属錯体としては、例えば、米国特許第4,241,155号明細書、同4,245,018号明細書第3～36欄、同4,254,195号明細書第3～8欄、特開昭62-174741号公報、同61-88256号公報第(27)～(29)頁、同63-199248号公報、特開平1-75568号公報、同1-74272号公報等に記載されている化合物などが挙げられる。

【0035】前記硬膜剤としては、例えば、米国特許第4,678,739号第41欄、特開昭59-116655号、同62-245261号、同61-18942号等に記載の硬膜剤が挙げられる。前記硬膜剤の具体例としては、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒドなど）、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、ビニルスルホン系硬膜剤（N,N'-エチレンビス（ビニルスルホン）アセタミド）エタンなど）、N-メチロール系硬膜剤（ジメチロール尿素など）、あるいは高分子硬膜剤（特開昭62-234157号などに記載の化合物）などが挙げられる。

【0036】前記退色防止剤の有用例としては、特開昭62-215272号公報第(125)～(137)頁に記載されている。

【0037】前記蛍光増白剤としては、例えば、K. Veenkataraman編「The Chemistry of Synthetic Dyes」第V巻第8章、特開昭61-148752号などに記載されている化合物などが挙げられ、具体的には、スチルベン系化合物、クマリン系化合物、ビフェニル系化合物、ベンゾオキサゾリル系化合物、ナフタリミド系化合物、ピラゾリン系化合物、カルボスチリル系化合物などが挙げられる。前記蛍光増白剤は、前記退色防止剤と併用することができる。

【0038】また、本発明においては、塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で、種々の界面活性剤を前記添加剤として使用してもよい。

【0039】前記界面活性剤の具体例としては、特開昭62-173463号、同62-183457号等の各公報に記載されている。

【0040】また、本発明においては、スベリ性改良、帯電防止等の目的で、有機フルオロ化合物を使用してもよい。前記有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号公報第8～17欄、特開昭61-20944号公報、同62-135826号公報等に記載されているフッ素系界面活性剤、フッ素油などのオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂などの固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物などが挙げられる。

【0041】更に、本発明において、マット剤を使用し

(6)

特開2000-238408

9

てもよい。前記マツト剤としては、例えば、二酸化ケイ素、ポリオレフィン又はポリメタクリレートなどの特開昭61-88256号公報(29)頁記載の化合物の外、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、AS樹脂ビーズなどの特開昭63-274944号公報、同63-274952号公報に記載の化合物などが挙げられる。

【0042】前記受像層は、多孔質構造であるが、該受像層が多孔質構造を有しているか否かは、例えば、水銀ポロシメーター(ポアサイザー9320)−PC2、島津製作所(株)製)を用いて空隙率を測定することにより確認することができる。

【0043】前記受像層の空隙率としては、前記プラス荷電微粒子及び前記マイナス荷電微粒子の一次粒子径や、前記水性バインダーの量等により変動するため一概に規定することはできないが、40〜80%であるのが好ましく、45〜70%であるのがより好ましい。前記空隙率が、40%未満であると、インクの吸収速度が十分でないことがあり、80%を超えると、ヒビ割れ等を生じ易くなる。

【0044】前記受像層は、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。前記受像層の厚みは、インクの液滴を全て吸収するだけの吸収容量があることが好ましく、具体的には、塗膜の空隙率との関連で決めることが好ましい。例えば、インク量8n1/mm²の場合、空隙率が60%であれば該厚みとしては約15μm以上あることが好ましい。前記受像層の厚みとしては、5〜50μmであるのが好ましい。前記受像層の厚みが、50μmを超えるとヒビ割れが起り、カールが大きくなることがあり、5μm未満であるとインクの吸収性が悪く、保存中に色素の滲みが生じることがある。

【0045】(その他の層)前記その他の層としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、保護層、剥離層、カール防止層などが挙げられ、これらの中でも特に保護層をインクジェット用受像材料の表面に有するのが好ましい。

【0046】本発明のインクジェット用受像材料は、以下の本発明のインクジェット用受像材料の製造方法により好適に製造することができる。本発明のインクジェット用受像材料の製造方法においては、前記支持体上に、受像層用液を塗布し乾燥して、多孔質構造の受像層を形成する。

【0047】前記受像層用液は、前記プラス荷電微粒子と、前記マイナス荷電微粒子と、前記水性バインダーとを少なくとも含有し、必要に応じて適宜選択した前記その他の成分を含有する。

【0048】前記受像層用液中に配合される前記プラス荷電微粒子及び前記マイナス荷電微粒子の含有量としては、前記水性バインダー1重量部に対して、0.5〜10重量部が好ましく、1〜6重量部がより好ましい。前

10

記含有量が、0.5重量部未満であると、前記受像層を多孔質構造にすることができないことがあり、10重量部を超えると、前記受像層の強度が低下し、乾燥時にヒビ割れ等が発生するおそれがある。一方、前記含有量が前記数値範囲内にあると、そのようなことはなく、インクの吸収性が高く、印字後のインクの乾燥が速いインクジェット用受像材料が得られる点で有利である。

【0049】前記受像層用液は、例えば、以下のようにして調製することができる。即ち、前記プラス荷電微粒子と、前記マイナス荷電微粒子と、前記水性バインダーと、適宜選択した前記その他の成分とのそれぞれの所定量を、分散媒に添加し、混合することにより調製することができる。好ましくは、前記プラス荷電微粒子の分散液と、前記マイナス荷電微粒子の分散液と、前記水性バインダーの水溶液又は水分散液と、前記その他の成分の水溶液又は水分散液とを、混合することにより調製することができる。

【0050】前記分散媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、水、メタノール、エタノール等のアルコール類、これらの混合液等の水系媒体が好適に挙げられる。

【0051】前記受像層用液中における前記プラス荷電微粒子及び前記マイナス荷電微粒子の均一な分散は、例えば、前記分散媒(例えば水)100重量部に、該プラス荷電微粒子及び該マイナス荷電微粒子の2〜20重量部を添加し、十分に前記分散媒である水に馴染ませてから、分散機を用いてこれらの微粒子を水中に分散させることにより達成される。また、前記プラス荷電微粒子と前記マイナス荷電微粒子とを別々に分散して分散液を調製した後、該プラス荷電微粒子の分散液を攪拌しながら、該マイナス荷電微粒子の分散液を少量ずつ添加していくことにより達成される。

【0052】前記分散機としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、機械的に直接力を加えて分散する各種ミル、大きな剪断力を有する高速攪拌型分散機、高強度の超音波エネルギーを与える分散機などのいずれであってもよい。これらの具体例としては、ボールミル、サンドグライNDERミル、ビスコミル、コロイドミル、ホモジナイザー、ディゾルバーポリロン、ホモキサー、ホモブレンダー、ケディミル、ジェットアジター、毛細管式乳化装置、液体サイレン、電磁歪式超音波発生機、ボールマン管を有する乳化装置などが挙げられる。

【0053】なお、前記水性バインダーは、別にその水溶液又は水分散液を調製しておき、前記プラス荷電微粒子分散液及び前記マイナス荷電微粒子分散液の少なくとも一方に混合してもよい。前記水性バインダーは、予め前記プラス荷電微粒子の分散液中に混合しておき、この分散液を攪拌しながら、前記マイナス荷電微粒子の分散液を少量ずつ添加しておくのが、多孔質構造の受像層を

(7)

特開2000-238408

11

形成する点で好ましい。また、前記プラス荷電微粒子及び前記マイナス荷電微粒子を分散させる際には、前記分散媒に、予め所定量の前記水性バインダーを添加させておき、該水性バインダーを分散安定化剤（保護コロイド）として作用させることも好ましい。

【0054】以上のようにして調製した受像層用液は、前記支持体上に塗布されて塗布層が形成される。前記受像層用液の塗布は、公知の塗布方法に従って公知の塗布手段を用いて行なうことができ、該塗布手段としては、例えば、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、バーコーターなどが挙げられる。

【0055】前記支持体上に塗布形成された前記塗布層は、乾燥され、該塗布層より前記分散媒等の液成分（水分）が除去されて、その結果、該支持体上に前記多孔質構造である受像層が形成され、本発明のインクジェット用受像材料が製造される。

【0056】前記乾燥の条件としては、温度が25～180℃であり、時間が5～20分程度で行われる。前記受像層用液において前記水性バインダーとして、その水溶液又は水分散液が低温でゲル化するポリマー（例えば、ゼラチン、ヘカラギーナン、ほう酸又はその塩をゲル化剤として用いたポリビニルアルコールなど）を用いる場合、例えば、0～15℃でセットした後、25～50℃で乾燥する（セット乾燥という）ことができる。

【0057】前記乾燥の際、前記分散媒である水等が、揮発、除去され、前記水性バインダーが硬化して膜を＊（実施例1）

<受像層用液の調製>

下記組成の受像層用液を調製した。

—受像層用液の組成—

ポリビニルアルコール	10重量部
（クラレ（株）製、PVA420）	
硫酸バリウム超微粒子（プラス荷電微粒子）	40重量部
（堺化学工業（株）製、バリファインBF20）	
シリカ超微粒子（マイナス荷電微粒子）	1.2重量部
（アエロジル社製、アエロジル200）	
水	300重量部

即ち、硫酸バリウム超微粒子40重量部及びシリカ超微粒子1.2重量部を、水（160重量部）に添加し、高速回転コロイドミル（クレアミックス、エム・テクニク（株）製）を用いて、10,000rpmで20分間分散させた後、ポリビニルアルコール水溶液（前記水の残り140重量部にポリビニルアルコール10重量部を溶解させたもの）を加えて、上記と同じ条件で分散を行い、受像層用液を調製した。

【0061】前記受像層用液を、厚みが100μmであり、両面にコロナ放電処理がなされた二輪延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム上に、エアークイフコータ

12

＊形成し、前記プラス荷電微粒子及び前記マイナス荷電微粒子が、部分的に固定されて多孔質構造が形成される。このように、これらの微粒子間を空隙を有するようにして固定し、多孔質構造を形成することにより、前記受像層をインクの吸収性に優れたものにすることができ、高品質のインクジェット用受像材料が得られる点で有利である。

【0058】以上のように、前記乾燥において、前記分散媒等の水分が除去されると、前記プラス荷電微粒子とマイナス荷電微粒子との相互作用が強くなり、これらは電気的に互いの吸引力が大きくなるように、かつ電気的に安定になるように、交互に数珠状に連なった状態で固定され、強度に優れ、空隙率が高く、均一な空隙を有する多孔質構造の前記受像層が形成される。このとき、前記プラス荷電微粒子よりも前記マイナス荷電微粒子の使用量が少いため、該受像層は、全体としてプラスに荷電している状態になっている。

【0059】本発明のインクジェット用受像材料の製造方法によると、特別な処理を行なうことなく、前記プラス荷電微粒子及び前記マイナス荷電微粒子の相互作用により、大きな三次元空隙を有する多孔質構造の前記受像層を容易に前記支持体上に形成することができ、該受像層は、インク中に含まれる色材の受容性に優れた表面電荷を有するので、高品質のインクジェット用受像材料を製造することができる。

【0060】

【実施例】以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

ーを用いて塗布し、熱風乾燥機により70℃（風速5m/秒）で10分間乾燥させた。これにより乾燥後の厚みが15μmである受像層を形成し、インクジェット用受像材料を得た。前記受像層の空隙率を水銀ポロシメーター（ボアサイザー9320-PC2、島津製作所（株）製）を用いて測定したところ、53%であった。

【0062】（実施例2）硫酸バリウム超微粒子（プラス荷電微粒子、バリファインBF20、一次粒子径0.05μm）800gを3200gの水に添加し、組分散した後、ダイノミルにて平均粒径が0.15μm以下になるまで分散して、プラス荷電微粒子の分散液（20重

(8)

特開2000-238408

13

量%)を得た。次に、このプラス荷電微粒分散液150重量部を攪拌しながら、7重量部ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、PVA420)水溶液100重量部を添加し、更にコロイダルシリカ(マイナスイオン微粒粒子、日産化学(株)製、スノーテックスC)20重量%の5重量部を攪拌しながら少量ずつ添加して受像層用塗布液を調製した。ポリビニルアルコール水溶液でサイジングした坪量100g/m²の原紙の裏面に30μmのポリエチレン層を、表面に二酸化チタンを10重量%含有するポリエチレン層40μmを溶融押出コーティングしたポリエチレンラミネート紙上に前記受像層用塗布液を実施例1と同様にして塗布してインクジェット用受像材料を得た。受像層の空隙率を実施例1と同様にして測定したところ、65%であった。

【0063】(実施例3)において、硫酸バリウム分散液を、アルミナ(プラス荷電微粒粒子、日産化学(株)製、AL-200)に代えた外は、実施例1と同様にしてインクジェット用受像材料を作製した。受像層の空隙率を実施例1と同様にして測定したところ、60%であった。

【0064】(比較例1)実施例1において、シリカ超微粒粒子を用いなかった外は、実施例1と同様にしてインクジェット用受像材料を作製した。受像層の空隙率を実施例1と同様にして測定したところ、31%であった。

【0065】(比較例2)実施例2において、コロイダルシリカを用いなかった外は、実施例2と同様にしてインクジェット用受像材料を作製した。受像層の空隙率を実施例2と同様にして測定したところ、38%であった。

【0066】(比較例3)実施例3において、コロイダルシリカを用いなかった外は、実施例3と同様にしてインクジェット用受像材料を作製した。受像層の空隙率を実施例3と同様にして測定したところ、40%であった。

【0067】以上のようにして作製した各インクジェット

14

*ト用受像材料について、以下の性能を評価し、その結果を表1に示した。

【0068】(1)インクの吸収速度

インクジェットプリンター(PIXEL SET, キヤノン(株)製)により、得られた各インクジェット用受像材料に黒ベタ印字を行った直後(約10秒後)に紙を接触押印し、該紙への転写の有無により下記のように判定した。

◎・・・紙にインクが全く転写されなかった。

○・・・紙にインクが極めてわずかに転写された。

△・・・紙にインクが少し転写された。

×・・・紙へのインクの転写が著しかった。

【0069】(2)画像の滲み

前記インクジェットプリンターにより、得られた各インクジェット用受像材料に文字印字を行い、印字2時間後の画像の滲みを評価した。更に、この印字サンプルを40℃90%RHの高温高湿条件下で2日間放置した後、画像の滲みを評価した。

A・・・全く滲みなし

20 B・・・少し滲みあり

C・・・滲み大

【0070】(3)色素の染着性

前記インクジェットプリンターにより、得られた各インクジェット用受像材料にマゼンタ印字を行い、乾燥後、30秒間水洗した。その際、水洗前後の印字濃度をマクベス濃度計により測定し、水洗により流出しないで残存した色素の残存率(%)を算出して染着性を評価した。数値が大きいほど染着性に優れている。用いたマゼンタ色素は、マイナスイオンを有する酸性染料であり、インクジェット用受像材料における受像層表面がプラス荷電微粒粒子が多く存在する方が色素残存率が大きくなるため、この評価により受像層表面におけるプラス荷電微粒粒子の存在状態を検知することができる。

【0071】

【表1】

		プラス荷電微粒粒子	マイナスイオン微粒粒子	空隙率%	インクの吸収速度	画像の滲み		色素残存率(%)
						2時間後	高温高湿2日後	
実施例	1	硫酸バリウム	シリカ超微粒粒子	53	○	A	B	60
	2	同上	コロイダルシリカ	65	○	A	B	59
	3	アルミナ	同上	60	○	A	B	54
比較例	1	硫酸バリウム	シリカ超微粒粒子	31	×	B	C	18
	2	同上	コロイダルシリカ	38	×	B	C	20
	3	アルミナ	同上	40	×	B	C	26

【0072】表1に示す結果より、実施例1及び2のインクジェット用受像材料の受像層は、空隙率が高く、インクの吸収速度に優れ、画像の滲みもなく、優れた特性

を有していた。一方、マイナスイオン微粒粒子を含有しない比較例1のインクジェット用受像材料は、実施例1及び実施例2のインクジェット用受像材料に比べて、空隙率

(9)

特開 2000-238408

15

16

が低く、インクの吸収速度が遅く、画像の滲みも極わず
かであるが観察された。

【0073】

【発明の効果】本発明によると、インクの吸収性が高

く、色素の染着性に優れるインクジェット用受像材料、
及び、該インクジェット用受像材料を簡便に製造し得る
方法を提供することができる。